

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075360

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int. Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-
260145

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing :

30.08.2000 (72)Inventor : CHIYOU KANEYASU
NISHIHAMA HIDEKI
NAGAI TATSU

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery of high capacity capable of charging and discharging using a sulfur-based positive electrode active material.

SOLUTION: The positive electrode of this battery uses an active material consisting of nickel sulfide expressed by NiS_y ($y \geq 1.0$). The positive electrode has a black mix layer formed on at least one surface of its positive electrode collector and the black mix containing nickel sulfide expressed by NiS_y conductive substance and a binder is shaped in a thin film so that the black mix layer is formed wherein the thickness of the positive electrode black mix layer should preferably be 5-200 μm .

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A cell comprising:

An anode which uses as an active material nickel sulfides shown by general formula NiS_y (the inside of a formula $y \geq 1.0$).

A negative electrode.

An electrolyte.

[Claim 2]The cell according to claim 1 which an anode forms a positive electrode mixture layer in at least one field of a positive pole collectorand forms positive electrode mixture in which the above-mentioned positive electrode mixture layer contains nickel sulfides and a conductor which are shown by general formula NiS_x and a binder filmy.

[Claim 3]The cell according to claim 2 whose nickel sulfides in which a presentation of each ingredient in positive electrode mixture is shown by general formula NiS_x are 50 to 95 % of the weightwhose conductor is 1 to 40 % of the weight and whose binder is 1 to 30 % of the weight.

[Claim 4]The cell according to claim 2 whose thickness of a positive electrode mixture layer is 5-200 micrometers.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the cell which uses nickel sulfides as positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art]In connection with the rapid expansion of the portable type electron device in a commercial scenethe demand to highly-efficient-izing of the cell used as the power supply becomes increasingly stronghoweveron the other handdevelopment of a more environment-friendly cell is called for. In such a situationas positive active material of a nonaqueous secondary batteryan environmental impact is small and the expectation for sulfur (sulfur) which is moreover high capacityor its derivative is growing by low cost.

[0003]If 2 electronic reactions of this sulfur can be used by a cellelement sulfur will serve as an active material which has a big energy density called 1675 mAh/g theoretically. Howeversince sulfur is a high insulating insulatorthe actual condition is that need to make sulfur and an electric conduction auxiliary agent without reactivity live together in large quantities in the alkaline metal-sulfur cell using the reduction reaction to an alkaline metal sulfidetherefore only a low capacity factor is acquired actually. Sulfur is lacking in reversibilitymoreoversince sulfur under an elevated temperature and its derivative have high activitythere is a problem that a cell case etc. are eroded and it is said that the application to a noncommercial sized cell is difficult.

[0004]However various organic sulfur compounds which have a high energy density called 400 - 1600mAh are proposed as a rechargeable battery material in recent years. It is announced that SUKOTAIMU (Skotheim) and others developed the sulfur system nonaqueous secondary battery in which high capacity is shown also under a room temperature (the Patent Publication Heisei No. 514128 [11 to] gazette U.S. Pat. No. 5441831 specification etc.). However mainly it has an S_w (w is three or more) segment and in connection with a repetition of charge and discharge sulfur is cut from a molecule and dissolves into an electrolysis solution and these organic sulfur compounds become a factor lacking in the stability of an electrode and under the present circumstances are difficult to put in practical use.

[0005]On the other hand inorganic sulfur compounds for example copper sulfide and iron sulfide iron disulfide etc. are used as positive active material of a primary battery from the former. However although these inorganic sulfur compounds are used as a Plastic solid and are conventionally used as an anode they collapse easily by repetition of charge and discharge and have not resulted in utilization in a rechargeable battery.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem about the above conventional sulfur system positive active material and finds out the positive active material in which charge and discharge are possible by a sulfur system. It is high capacity and an object of this invention is to provide the cell in which charge and discharge are possible.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention solves an aforementioned problem by using nickel sulfides shown by general formula NiS_y (the inside of a formula $y \geq 1.0$) as positive active material.

[0008]

[Embodiment of the Invention] In this invention the nickel sulfides used as positive active material. It is a compound shown by general formula NiS_y (the inside of a formula $y \geq 1.0$) and y is one or more numbers. Although not required in particular except if y becomes large too much a sulphuric (S) segment will be easily eluted to an electrolysis solution. Since there is a tendency for a cycle characteristic to fall when y is too small as nickel sulfides shown by general formula NiS_y , the thing of $y = 1-10$ within the limits is preferred, the thing of $y = 1-5$ within the limits is more preferred and the thing of $y = 1-3$ within the limits is still more preferred. Although the nickel sulfides shown by

this general formula NiS_y , are mainly granular materials and that size in particular is not required. 0.1-10 micrometers is preferred.

[0009] An anode to the nickel sulfides shown by the above-mentioned general formula NiS_y , for example. If needed a powdered or fibrous conductor. Make a solvent distribute the positive electrode mixture which added the binder etc. and was mixed and a positive electrode mixture content paste is prepared (since it is made to dissolve in a solvent beforehand a binder may be mixed with the nickel sulfides etc. which are shown by general formula NiS_y , which is positive active material). The obtained positive electrode mixture content paste is applied to positive pole collector such as aluminium foil. It dries a positive electrode mixture layer is formed and it is produced by passing through the process of carrying out pressing if needed. However the manufacturing method of an anode is good by other methods without being restricted to the method of the above-mentioned illustration. Things other than the nickel sulfides and the conductor which are shown by the above-mentioned general formula NiS_y , and a binder can also be made to contain in positive electrode mixture from the first.

[0010] However as mentioned above once make positive electrode mixture a paste and the positive electrode mixture content paste is applied to a positive pole collector. It dries and when producing an anode through the process of forming and carrying out pressing of the positive electrode mixture layer a positive electrode mixture layer can be formed filmy and the characteristic of the nickel sulfides shown by the general formula NiS_y can be demonstrated more suitably.

[0011] As thickness of the above-mentioned positive electrode mixture layer not less than 5 micrometers is preferred and not less than 10 micrometers is more preferred and 200 micrometers or less are preferred and 100 micrometers or less are more preferred. That is it is the high capacity which the nickel sulfides shown by the general formula NiS_y by the thickness of a positive electrode mixture layer being not less than 5 micrometers have and the outstanding characteristic that charge and discharge are possible can be demonstrated properly. High service capacity is securable by using 200 micrometers or less.

[0012] As the above-mentioned conductor for example they are suitably used by a carbon material a conductive polymer etc. like black lead and carbon black and as the above-mentioned conductive polymer for example the derivative etc. which have side chains such as polymer which has conjugate structure such as polyacetylene, polyaniline and polypyrrole, those methylbutyl and benzyl are used suitably. As the above-mentioned binder for example And polyvinylidene fluoride Formless

polyetherpolyacrylamidestarch like cellulose or the derivative of sugarThe compound etc. which are formed by the copolymer of poly aniline and polypyrrole which have solubility or those compounds or bridge construction are mentioned to latex of a rubber system and a solventAs for these binders it is preferred that it is a high molecular compound which has stable and strong adhesive strength chemically to positive active material.

[0013]The nickel sulfides of a binder in which the presentation of the nickel sulfides conductor and binder which are shown by the general formula NiS_y in positive electrode mixture is shown by the general formula NiS_y are [a conductor / 1 to 30 % of the weight] preferred one to 40% of the weight 50 to 95% of the weight. The nickel sulfides shown by the general formula NiS_y as mentioned aboveAlthough 50 to 95 % of the weight is preferred in positive electrode mixture this carries out the nickel sulfides shown by the general formula NiS_y to 50% of the weight or more and secures high capacityIt is for keeping high the capacity factor of the nickel sulfides shown by the general formula NiS_y by carrying out to 95 or less % of the weight and as content in the positive electrode mixture of the nickel sulfides shown by this general formula NiS_y 70 to 90 % of the weight is more preferred and 80 to 90 % of the weight is still more preferred.

[0014]Although 1 to 40 % of the weight is preferred as for the content in the positive electrode mixture of a conductor if required conductivity is secured this conductor is preferred when few directions attain high capacity-ization and its 1 to 15 % of the weight is more preferred.

[0015]As the above-mentioned positive pole collector although the foil of metals such as aluminum nickel copper and stainless steel a punched metal an expanded metal a net etc. can be used for example especially aluminium foil is preferred.

[0016]As an active material of a negative electrode for example Alkaline metals such as lithium and sodium Alloy such as alkaline-earth metals such as calcium and magnesium them and aluminum Black lead pyrolytic carbon cork glassy carbon the baking body of an organic polymer compound Carbonaceous material such as meso carbon micro bead carbon fiber activated carbon and graphite The oxide containing tin (tin) or silicon (silicon) the nitrogen compound of lithium cobalt The polymer which has conjugate structure such as poly acene polyacetylene poly aniline a polythio fin and polypyrrole and those methyl The conductive polymer etc. which consist of a derivative etc. which have side chain such as butyl and benzyl can be used and a dopant the carbonaceous material which can be dedoped etc. are preferred in especially lithium a

lithium alloy and a lithium ion.

[0017] The manufacturing method of a negative electrode is divided roughly into the following two by the kind of negative electrode active material to be used. For example, when using metal and an alloy as negative electrode active material, the method of sticking metal and the alloy of negative electrode active material to the negative pole collector which consists of metal porous bodies such as a wire gauze, expanded metal, and a punching metal by pressure and producing a negative electrode is adopted. When using a carbonaceous material etc. as negative electrode active material, the same binder as the case of an anode is added to the negative electrode active material which consists of the above-mentioned carbonaceous material etc. if needed. Mix and prepare negative electrode mixture, make a solvent distribute it, and it is made a paste (since it is made to dissolve in a solvent beforehand, a binder may be mixed with negative electrode active material etc.) The obtained negative electrode mixture content paste is applied to the negative pole collector which consists of nickel foil, copper foil, etc. It dries, a negative electrode mixture layer is formed, and it is produced by passing through the process which carries out pressing if needed. However, the manufacturing method of a negative electrode is good by other methods without being restricted to the method of the above-mentioned illustration.

[0018] As an electrolyte, a liquid electrolyte (henceforth an "electrolysis solution"), a gel polymer electrolyte, etc. are used suitably.

[0019] As the above-mentioned electrolyte, first when it explains from an electrolysis solution, an electrolysis solution is constituted by dissolving electrolyte salts such as lithium salt in a solvent component.

[0020] As a solvent component of an electrolysis solution, ether, ester, and carbonate are used suitably. It is preferred to mix and use ester especially with a high dielectric constant (dielectric constant of 30 or more). As ester with such a high dielectric constant, for example, ethylene carbonate, sulfur system esters such as propylene carbonate, butylene carbonate, gamma-butyrolactone, and an ethylene glycol aprotic, etc. are mentioned, especially an annular ester is preferred, and cyclic carbonates such as ethylene carbonate is especially preferred.

[0021] As a solvent component besides the above-mentioned solvent, for example, dimethyl carbonate, chain trialkyl phosphates such as chain alkyl esters such as diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate, and methyl propionate, and trimethyl phosphate, etc. can be used. In addition, 1,2-dimethoxyethane, 1,3-dioxolane, tetrahydrofuran, 2-methyl-tetrahydrofuran, diethylether, etc. can be used. Sulfur system organic

solventssuch as an amine system or an imide series organic solventand sulfolaneetc. can be used.

[0022]Since the fall of a cycle characteristic can be controlled even when a negative electrode mixture layer is formed with high densityin order to attain high capacity-ization if the compound which has a C=C unsaturated bond as an additive agent is added in an electrolysis solutionit is desirable. As a compound which has such a C=C unsaturated bondMorethe compound fluorinated especially is preferredand what has an ester bond further is preferredand as the suitable exampleFor examplethe ester which has C=C unsaturated bondssuch as $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ and $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ is mentioned.

[0023]As electrolyte salt dissolved in the above-mentioned solvent componentthe haloid salt of alkaline-earth metalssuch as alkaline metalssuch as lithium and sodiumand magnesiumor a perchloratethe salt of the fluorine-containing compound which makes trifluoro methanesulfon acid chloride representationetc. are used suitably. As an example of such electrolyte saltfor example $\text{LiF} \cdot \text{LiCl} \cdot \text{LiClO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiCF_3CO_2 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)$, $(\text{Rf}'\text{SO}_2)\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)$, $(\text{Rf}'\text{OSO}_2)\text{LiC}(\text{RfSO}_2)_3$, $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$), $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [- here -- Rf and Rf' -- fluoro alkyl group] **** can be mentionedthese are independent respectivelyor two or more sorts can be mixed and they can be used. And especially as this electrolyte saltwith a carbon numbers of two or more fluorine-containing organicity lithium salt is preferred. That isit is because anionic is large as for the above-mentioned fluorine-containing organicity lithium saltand it is easy to carry out ion separationso it is easy to dissolve in the above-mentioned solvent component. Although the concentration in particular of the electrolyte salt in an electrolysis solution is not limitedits 0.3 or more mol/l is preferredand its 0.4 or more mol/l is more preferredand its 1.7 or less mol/l is preferredand its 1.5 or less mol/l is more preferred.

[0024]A gel polymer electrolyte is equivalent to what gelled the above-mentioned electrolysis solution by the gelling agent. In the gellingfor example Straight-chain-shape polymer or those copolymerssuch as polyethylene oxide and polyacrylic nitrilThe polyfunctional monomer polymer-ized by the exposure of active lightsuch as ultraviolet rays and an electron beam. for examplepentaerythritol tetraacrylate and ditrimethylolpropanetetraacrylate. Ethoxylation pentaerythritol tetraacrylatedipentaerythritol hydroxy pentaacrylateThe monomer etc. which are polymer-ized using the reaction of the active hydrogen of the acrylate of four or more organic functionssuch as dipentaerythritol

hexaacrylate and the above-mentioned acrylate the same methacrylate of four or more organic function etc. and an amine compound and the isocyanate group of urethane are used. However in the case of a monomer this monomer remains as it is and does not become a gelling agent but the polymer which polymerized them acts as a gelling agent. The gel polymer electrolyte which comprises polymer the electrolyte salt and the nonaqueous solvent which have the urea structure polymerized as mentioned above especially as this gel polymer electrolyte using the reaction of the active hydrogen of an amine compound and the isocyanate group of urethane is used suitably.

[0025]

[Example] Below an example is given and this invention is explained more concretely. However this invention is not limited only to those examples. In the following examples especially % that shows % which shows the concentration of a solution or dispersion liquid a presentation etc. expresses weight % unless the standard is written in addition.

[0026] As example 1 positive active material the nickel sulfide (NiS) which is equivalent to $y=1$ in general formula NiS_y is used. After putting the nickel sulfide 15 g and this 2.7 g of graphite and 0.3 g of acetylene black into the mixing vessel and mixing for 10 minutes by dry type 15 ml of N-methyl-2-pyrrolidone was added and it kneaded for 30 minutes. Subsequently the N-methyl-2-pyrrolidone solution 16.7 g which contains polyvinylidene fluoride 12% was added and it kneaded for further 1 hour and the positive electrode mixture content paste was prepared.

[0027] The obtained positive electrode mixture content paste is applied to the positive pole collector which consists of 20-micrometer-thick aluminium foil (size: 250 mm x 220 mm). After drying for 10 minutes on a 100 °C hot plate having carried out vacuum drying at 120 °C for 10 hours removing N-methyl-2-pyrrolidone and forming a positive electrode mixture layer pressing was carried out at ordinary temperature the thickness of the positive electrode mixture layer was adjusted to 20 micrometers and it was considered as the anode.

[0028] The negative electrode carried 100-micrometer-thick metal lithium foil on the nickel network (size: 250 mm x 220 mm) in argon gas atmosphere pressurized it with the roller and was produced by sticking metal lithium foil to a nickel network by pressure.

[0029] The electrolysis solution used for the mixed solvent of the volume ratio 1:2 of ethylene carbonate and methyl ethyl carbonate the solution which carried out the 1.2 mol/l dissolution of the LiPF_6 .

[0030] And the above-mentioned anode and a negative electrode are laminated in argon gas atmosphere via the separator which consists of a

25-micrometer-thick microporous polyethylene film After putting the laminated electrode body into the packed body of the couple which consists of a three-layer laminate film of a nylon film aluminium foil-modified-polyolefin-resin film and pouring in the above-mentioned electrolysis solution the nonaqueous secondary battery which is sealed where a terminal is pulled out from an anode and a negative electrode respectively and is shown in drawing 1 was produced.

[0031] If the nonaqueous secondary battery shown in drawing 1 is explained here the anode 1 will form the positive electrode mixture layer 1b which uses a nickel sulfide (NiS) as an active material in one field of the positive pole collector 1a which consists of aluminium foil The negative electrode 2 sticks metal-lithium-foil 2b to one field of the negative pole collector 2a which consists of a nickel network by pressure These anodes 1 and negative electrodes 2 are laminated via the separator 3 which consists of a microporous polyethylene film It is accommodated in the packed body 4 and 4 of the couple which consists of a three-layer laminate film of a nylon film aluminium foil-modified-polyolefin-resin film The aforementioned electrolysis solution is poured in into the packed body 4 and 4 the positive pole terminal 5 is pulled out from the anode 1 and it seals where the negative pole terminal 6 is pulled out and the nonaqueous secondary battery comprises the negative electrode 2.

[0032] If this is explained in more detail in lamination with said anode 1 and the negative electrode 2 Via the separator 3 as the positive electrode mixture layer 1b of the anode 1 and metal-lithium-foil 2b of the negative electrode 2 counter they are laminated The packed bodies 4 and 4 of two sheets which consist of a three-layer laminate film of a nylon film aluminium foil-modified-polyolefin-resin film It is arranged so that those modified-polyolefin-resin films may face mutually and thermal melting arrival of the joined part is carried out and he is trying for the inside of a cell to be in a sealed state. And one end of the positive pole terminal 5 is connected to the positive pole collector 1a and the end of another side is pulled out by the battery exterior through a part of joined part of the packed bodies 4 and 4 One end of the negative pole terminal 6 is connected to the negative pole collector 2a and the end of another side is pulled out by the battery exterior through a part of joined part of the packed bodies 4 and 4. This drawing 1 shows the nonaqueous secondary battery of Example 1 typically and the ratio of the thickness of each member is not necessarily exact.

[0033] Charge and discharge were performed with the current value which is equivalent to per [positive-active-material 1g / 60 and 120] and

240 or 600 mA in the cell of the above-mentioned Example 1 (the final voltage of discharge is 1.0V) 5 cycle repetition and its service capacity were measured for this and the service capacity per unit weight of positive active material was investigated. The result is shown in Table 1. However service capacity of 1 cycle eye is made into initial capacity and Table 1 shows the service capacity of 5 cycle eye as capacity of 5 cycle eye.

[0034]

[Table 1]

[0035] As shown in Table 1 also in any whose current values of per positive-active-material 1g are 60 mA 120 mA 240 mA and 600 mA the cell of Example 1 has high initial capacity and is high capacity. The capacity of 5 cycle eye was also high and even if it repeated charge and discharge by the high current of 600 mA/g there was little degradation of capacity.

[0036] Except having replaced with the comparative example 1 nickel sulfide (NiS) and having used copper sulfide (CuS) as an active material the anode was produced like Example 1 and the nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except having used the anode.

[0037] The charge and discharge of the cell of this comparative example 1 were carried out under the same conditions as Example 1 and the service capacity of 1 cycle eye and 5 cycle eye was measured. The result is shown in Table 2 with the same method of presentation as the case of Example 1.

[0038]

[Table 2]

[0039] As shown in Table 2 compared with the cell of Example 1 which shows that measurement result in Table 1 of what is high capacity in 530 or more mAh/g the capacity of initial capacity of 5 cycle eye was small and the cell of this comparative example 1 lacked the fitness as a rechargeable battery.

[0040] Except having changed the thickness of Example 2 - 6 positive electrode mixture layers into 5 micrometers 50 micrometers 100 micrometers and 200 micrometers the anode was produced like Example 1 and the nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except

having used those anodes.

[0041] Charge and discharge were performed with the current value which is equivalent to 120 mA per g of positive active material in the cell of these Examples 2-6 (the final voltage of discharge is 1.0V) and the service capacity of 5 cycle repetition and its 1 cycle eye and the service capacity of 5 cycle eye were measured for this charge and discharge. The result is shown in Table 3 with the same method of presentation as the case of Example 1.

[0042]

[Table 3]

[0043] As shown in Table 3 it had high initial capacity and even if the capacity of 5 cycle eye was also high and the positive electrode mixture layer became thick to 200 micrometers a big fall was not observed in the capacity factor of positive active material but each cell of Examples 2-6 showed that high capacity was obtained.

[0044] After putting the example 7 nickel sulfide 15g 2.7 g of graphite and 0.3 g of acetylene black and 0.8 g of carboxymethyl cellulose into the mixing vessel and mixing for 10 minutes by dry type 15 ml of pure water was added and it kneaded for 30 minutes. Subsequently the polytetrafluoroethylene dispersion liquid 2.0g of 60% of solid content were added it kneaded for further 1 hour and the positive electrode mixture content paste was prepared. Except having used this positive electrode mixture content paste the anode was produced like Example 1 and the nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except having used that anode.

[0045] When charge and discharge were performed with the current value which is equivalent to 120 mA per g of positive active material in the cell of this Example 7 (the final voltage of discharge is 1.0V) the service capacity of 5 cycle eye was measured and the service capacity per positive-active-material unit weight was calculated from it they were 583 mAh/g and high capacity.

[0046] Examples 8-12 -- that from which y value of the nickel sulfides shown by general formula NiS_y differs is compounded and these Examples 8-12 estimate the characteristic as those positive active material.

[0047] Composition of the nickel sulfides shown by the general formula NiS : 60 g of nine hydrates ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) of a sodium sulfide are dissolved in the partially aromatic solvent 100g of ethanol and pure water mixed by the weight ratio 1:1 and 10 g of element sulfur was added to this and it was made to react to it under a room temperature for 2 hours. After

the inside of a vacuum removes a solvent residue is dissolved in DMF (N,N'-dimethylformamide) 250 ml and it is a hydrate of nickel nitrate. [nickel(NO_3)₂ and 6H₂O] 73 g was added and it was made to react under a room temperature for 1 hour. Since the pure water 100 g was added and settled to this it centrifuged and the sediment of nickel sulfides was obtained.

[0048] Then water, acetone and methanol washed in order vacuum drying was carried out at 40 °C overnight and the brown solid compound 36 g was obtained.

[0049] It was NiS₂, when ultimate analysis was conducted about the obtained compound and the presentation was searched for. y compounded the nickel sulfides of 1.02, 63.0 and 5.0 changing the mole ratio of element sulfur and a nickel nitrate similarly.

[0050] In combination of the positive electrode mixture of Example 1 nickel sulfides using the above-mentioned nickel sulfides 75% Polyvinylidene fluoride was made 10% graphite and acetylene black were made 15% except having changed the kind of nickel sulfides as shown in Table 5 the anode was produced like Example 1 and the nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except having used the anode.

[0051] Charge and discharge were performed with the current value which is equivalent to 120 mA per g of positive active material in the cell of these Examples 8-12 (the final voltage of discharge is 1.0V) and the service capacity of 1 cycle eye and the service capacity of 5 cycle eye were measured. The result is shown in Table 4 with the same method of presentation as the case of Example 1.

[0052]

[Table 4]

[0053] Each cell of Examples 8-12 was high capacity and charge and discharge were possible for it so that clearly from the result shown in Table 4. Examples 8-11 which have y value of general formula NiS_y within the limits of 1-3 had the good characteristic especially.

[0054] In combination of the positive electrode mixture of 13 to example 18 Example 1 make polyvinylidene fluoride 10% and the weight ratio of graphite and acetylene black is set to 9:1 The content in the positive electrode mixture of the nickel sulfide (NiS) of the conductor and positive active material which comprise this graphite and acetylene black is changed so that the content of a conductor may become a value shown in Table 5 Except it the anode was produced like Example 1 and the

nonaqueous secondary battery was produced like Example 1 except having used the anode.

[0055] Charge and discharge are performed with the current value which is [Examples / 13-18 / these] equivalent to 120 mA per g of positive active material in a cell respectively (the final voltage of discharge is 1.0V) The service capacity per positive-active-material unit weight of the 1 cycle eye and 5 cycle eye is investigated and the result is shown in Table 5 with the same method of presentation as the case of Example 1.

[0056]
[Table 5]

[0057] Incidentally the initial capacity at the time of not blending a conductor at all was 308 mAh/g the capacity of 5 cycle eye was 272 mAh/g and initial capacity and the capacity of 5 cycle eye of the cell of Examples 13-18 which blended the conductor compared with this were high. Although the big fall of the capacity of per positive-active-material 1g is not accepted even if it raises the content of the conductor in positive electrode mixture to 40% if the content of the conductor in positive electrode mixture increases Since the content of positive active material falls that much and the capacity as a cell falls it is thought that it is more preferred to add just over or below 5 to 15% in positive electrode mixture as for a conductor.

[0058] Although investigating the service capacity of 5 cycle eye etc. evaluated the nickel sulfides shown by general formula NiS_x by the above-mentioned example as positive active material of a rechargeable battery and it was shown in it that charge and discharge are possible The nickel sulfides shown by the above-mentioned general formula can be used also as positive active material of a primary battery and the cell of high capacity is obtained in that case.

[0059]

[Effect of the Invention] As explained above in this invention it is high capacity and the cell in which charge and discharge are possible was able to be provided.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view showing typically an example of the nonaqueous secondary battery concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Anode

1a Positive pole collector

1b Positive electrode mixture layer

2 Negative electrode

2a Negative pole collector

2b Metal lithium foil

3 Separator

4 Packed body

5 Positive pole terminal

6 Negative pole terminal

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-75360
(P2002-75360A)

(43)公開日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-260145(P2000-260145)

(22)出願日 平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 趙 金保

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 西濱 秀樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

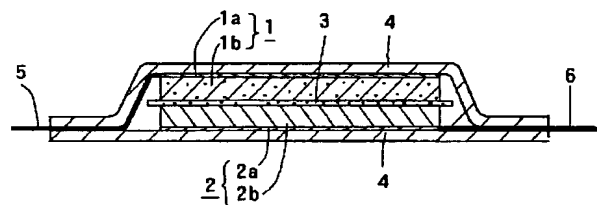
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電 池

(57)【要約】

【課題】 イオウ系の正極活物質を用いて、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、電解質を有する電池において、上記正極の活物質として、一般式 NiS_y （式中、 $y \geq 1.0$ ）で示されるニッケル硫化物を用いる。上記正極は正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成したものであって、上記正極合剤層は一般式 NiS_y で示されるニッケル硫化物と導電体とバインダーを含む正極合剤を薄膜状に形成したものであることが好ましく、また、その正極合剤層の厚みは $5 \sim 200 \mu m$ であることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $NiSy$ （式中、 $y \geq 1.0$ ）で示されるニッケル硫化物を活物質とする正極と、負極と、電解質を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 正極が正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成してなり、上記正極合剤層が一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物と導電体とバインダーを含む正極合剤を薄膜状に形成したものである請求項1記載の電池。

【請求項3】 正極合剤中の各成分の組成が、一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物は50～95重量%で、導電体は1～40重量%で、バインダーは1～30重量%である請求項2記載の電池。

【請求項4】 正極合剤層の厚みが5～200 μm である請求項2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル硫化物を正極活物質とする電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】市場における携帯式電子デバイスの急速拡大に伴い、その電源として使用される電池の高性能化への要求がますます強くなり、しかし、その一方で、より環境に優しい電池の開発が求められている。そのような状況の中で、非水二次電池の正極活物質として、低コストで環境負荷が小さく、しかも高容量であるイオウ（硫黄）やその誘導体に対する期待が高まっている。

【0003】このイオウの二電子反応を電池で利用できるならば、理論的には元素イオウは1675mAh/gという大きなエネルギー密度を有する活物質となる。しかし、イオウは絶縁性の高い絶縁体であるため、アルカリ金属硫化物への還元反応を利用するアルカリ金属イオウ電池では、イオウと反応性を持たない導電助剤を大量に共存させる必要があり、そのため、実際には低い利用率しか得られないのが現状である。また、イオウは可逆性に乏しく、しかも、高温下のイオウやその誘導体は活性が高いため、電池ケースなどが侵食されるという問題があり、民生用の小型電池への応用は困難であると言われている。

【0004】しかし、近年は、400～1600mAhという高いエネルギー密度を有する種々の有機イオウ化合物が二次電池材料として提案され、スコタイム（Skothheim）らは室温下でも高い容量を示すイオウ系非水二次電池を開発したと発表している（特表平11-514128号公報、米国特許第5,441,831号明細書など）。しかし、これらの有機イオウ化合物は、主として S_w （ w は3以上）セグメントを有していて、充放電の繰り返しに伴いイオウが分子から切断されて電解液中に溶解し、電極の安定性を欠く要因となり、現状では実用化が困難である。

【0005】一方、従来から、無機イオウ化合物、例えば、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄などが一次電池の正極活物質として使用されている。しかし、これらの無機イオウ化合物は、従来、成形体にし、正極として使用されているが、充放電の繰り返しにより崩れやすく、二次電池では実用化に至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来のイオウ系正極活物質に関する問題点を解決し、イオウ系で充放電が可能な正極活物質を見出し、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式 $NiSy$ （式中、 $y \geq 1.0$ ）で示されるニッケル硫化物を正極活物質として用いることにより、上記課題を解決したものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質として用いるニッケル硫化物は、一般式 $NiSy$ （式中、 $y \geq 1.0$ ）で示される化合物であり、 y は1以上の数で、それ以外は特に要求されないが、 y が大きくなりすぎると電解液にイオウ（S）のセグメントが溶出しやすくなり、また、 y が小さすぎるとサイクル特性が低下する傾向があることから、一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物としては、 $y=1\sim 10$ の範囲内のものが好ましく、 $y=1\sim 5$ の範囲内のものがより好ましく、 $y=1\sim 3$ の範囲内のものがさらに好ましい。この一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物は主として粉体で、そのサイズは特に要求されないが、0.1～10 μm が好ましい。

【0009】正極は、例えば、上記一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物に、必要に応じて、粉状または繊維状の導電体、バインダーなどを加えて混合した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製し

（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質である一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物などと混合してもよい）、得られた正極合剤含有ペーストをアルミニウム箔などの正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて、加圧成形する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。もとより、正極合剤中には上記一般式 $NiSy$ で示されるニッケル硫化物、導電体、バインダー以外のものも含有させることができる。

【0010】しかし、上記のように、正極合剤を一旦ペーストにし、その正極合剤含有ペーストを正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、加圧成形する工程を経て正極を作製する場合は、正極合剤層を薄膜状に形成することができ、一般式 $NiSy$ で示されるニッケル

ル硫化物の特性をより好適に発揮させることができる。

【0011】上記正極合剤層の厚みとしては、 $5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、また、 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。つまり、正極合剤層の厚みを $5\mu\text{m}$ 以上にすることによって、一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の有する高容量でかつ充放電が可能であるという優れた特性を適正に発揮させることができ、また、 $200\mu\text{m}$ 以下にすることによって高い放電容量を確保することができる。

【0012】上記導電体としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックのような炭素材料や導電性ポリマーなどが好適に用いられ、上記導電性ポリマーとしては、例えば、ポリアセン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールなどのような共役構造を有するポリマーやそれらのメチル、ブチル、ベンジルなどの側鎖を有する誘導体などが好適に用いられる。そして、上記のバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、無定形ポリエーテル、ポリアクリルアミド、セルロースのような澱粉または糖の誘導体、ゴム系のラテックス、溶媒に溶解性を有するポリアニリン、ポリピロールまたはそれらの化合物のコポリマーまたは架橋により形成される化合物などが挙げられ、これらのバインダーは、正極活物質に対して化学的に安定でかつ強い接着力を有する高分子化合物であることが好ましい。

【0013】正極合剤中における一般式NiSyで示されるニッケル硫化物、導電体、バインダーの組成は、一般式NiSyで示されるニッケル硫化物が50～95重量%、導電体が1～40重量%、バインダーが1～30重量%が好ましい。上記のように一般式NiSyで示されるニッケル硫化物は、正極合剤中で50～95重量%が好ましいが、これは一般式NiSyで示されるニッケル硫化物を50重量%以上にして高容量を確保し、95重量%以下にすることによって一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の利用率を高く保つためであり、この一般式NiSyで示されるニッケル硫化物の正極合剤中の含有量としては、70～90重量%がより好ましく、80～90重量%がさらに好ましい。

【0014】また、導電体の正極合剤中の含有量は、1～40重量%が好ましいが、この導電体は必要な導電性が確保することができれば、少ない方が高容量化を図る上で好ましく、1～15重量%がより好ましい。

【0015】上記正極集電体としては、例えば、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの金属の箔、パンチドメタル、エキスパンドメタル、網などを用い得るが、特にアルミニウム箔が好ましい。

【0016】負極の活物質としては、例えば、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、それらとアルミニウムなどの合金、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラ

ス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイトなどの炭素質材料、スズ（錫）またはケイ素（珪素）を含む酸化物、リチウムコバルトの窒素化合物、ポリアセン、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフィン、ポリピロールなどのような共役構造を有するポリマーやそれらのメチル、ブチル、ベンジルなどの側鎖を有する誘導体などからなる導電性ポリマーなどを用いることができ、特にリチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドープ・脱ドープすることができる炭素質材料などが好ましい。

【0017】負極の作製方法は、用いる負極活物質の種類によって次の2つに大別される。例えば、負極活物質として金属や合金を用いる場合、金網、エキスパンドメチル、パンチングメタルなどの金属多孔体からなる負極集電体に負極活物質の金属や合金を圧着して負極を作製する方法が採用される。また、負極活物質として炭素質材料などを用いる場合は、上記炭素質材料などからなる負極活物質に、必要に応じて、正極の場合と同様のバインダーなどを加え、混合して負極合剤を調製し、それを溶剤に分散させてペーストにし（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、得られた負極合剤含有ペーストをニッケル箔や銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧成形する工程を経ることによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0018】電解質としては、液状電解質（以下、「電解液」という）やゲルポリマー電解質などが好適に用いられる。

【0019】上記電解質として、まず、電解液から説明すると、電解液は溶媒成分にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって構成される。

【0020】電解液の溶媒成分としては、エーテル、エステル、カーボネート類などが好適に用いられる。特に誘電率の高いエステル（誘電率30以上）を混合して用いることが好ましい。このような誘電率の高いエステルとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンやエチレングリコールサルファイトなどのイオウ系エステルなどが挙げられ、特に環状のエステルが好ましく、とりわけエチレンカーボネートなどの環状カーボネートが好ましい。

【0021】また、溶媒成分としては、上記溶媒以外にも、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状のアルキルエステル類やリン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルなどを用いることができ、そのほか、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキ

ソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなども用いることができる。さらに、アミン系またはイミド系有機溶媒やスルホランなどのイオウ系有機溶媒なども用いることができる。

【0022】また、添加剤としてC=C不飽和結合を有する化合物を電解液中に添加すると、高容量化を図るために負極合剤層を高密度に形成した場合でもサイクル特性の低下を抑制できるので好ましい。このようなC=C不飽和結合を有する化合物としては、特にフッ素化された化合物が好ましく、さらにエステル結合を有するものがより好ましく、その好適な具体例としては、例えば、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ などのC=C不飽和結合を有するエステルが挙げられる。

【0023】上記溶媒成分に溶解させる電解質塩としては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属やマグネシウムなどのアルカリ土類金属のハロゲン塩または過塩素酸塩、トリフロロメタンスルホン酸塩を代表とする含フッ素化合物の塩などが好適に用いられる。このような電解質塩の具体例としては、例えば、 LiF 、 LiCl 、 LiClO_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{RfSO}_2)(\text{Rf}'\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)(\text{Rf}'\text{OSO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{RfSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ [ここでRfとRf'はフルオロアルキル基]などが挙げられ、これらはそれぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。そして、この電解質塩としては、特に炭素数2以上の含フッ素有機リチウム塩が好ましい。つまり、上記含フッ素有機リチウム塩はアニオン性が大きく、かつイオン分離しやすいので上記溶媒成分に溶解しやすいからである。電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 0.3mol/l 以上が好ましく、 0.4mol/l 以上がより好ましく、また、 1.7mol/l 以下が好ましく、 1.5mol/l 以下がより好ましい。

【0024】ゲルポリマー電解質は、上記電解液をゲル化剤でゲル化したものに相当する。そのゲル化にあたっては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルニトリルなどの直鎖状ポリマーまたはそれらのコポリマー、紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記ア

クリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）やアミン化合物の活性水素とウレタンのイソシアネート基との反応を利用してポリマー化するモノマーなどが用いられる。ただし、モノマーの場合、該モノマーがそのままゲル化剤になるのではなく、それらをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。特にこのゲルポリマー電解質としては、上記のようにアミン化合物の活性水素とウレタンのイソシアネート基との反応を利用してポリマー化したウレア構造を有するポリマーと電解質塩および非水溶媒で構成されるゲルポリマー電解質が好適に用いられる。

【0025】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、溶液または分散液の濃度を示す%や組成などを示す%は特にその基準を付記しないかぎり重量%を表している。

【0026】実施例1

正極活物質として、一般式 NiSy において $y=1$ に相当する硫化ニッケル(NiS)を用い、この硫化ニッケル15gとグラファイト2.7gとアセチレンブラック0.3gを混合容器に入れ、乾式で10分間混合してから15mlのN-メチル-2-ピロリドンを添加して30分間混練した。ついでポリフッ化ビニリデンを12%含有するN-メチル-2-ピロリドン溶液16.7gを加えてさらに1時間混練して正極合剤含有ペーストを調製した。

【0027】得られた正極合剤含有ペーストを厚さ20 μm のアルミニウム箔（サイズ：250mm×220mm）からなる正極集電体に塗布し、100℃のホットプレート上で10分間乾燥したのち、さらに120℃で10時間真空乾燥してN-メチル-2-ピロリドンを除去して正極合剤層を形成した後、常温で加圧成形して、正極合剤層の厚みを20 μm に調整して正極とした。

【0028】負極は、アルゴンガス雰囲気中で厚さ100 μm の金属リチウム箔をニッケル網（サイズ：250mm×220mm）上に載せてローラーで加圧して、金属リチウム箔をニッケル網に圧着することによって作製した。

【0029】電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒に、 LiPF_6 を1.2mol/l溶解させた溶液を用いた。

【0030】そして、上記正極と負極を厚さ25 μm の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介してアルゴンガス雰囲気中で積層し、その積層電極体をナイロンフィルム-アルミニウム箔-変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる一対の包装体に入れ、上記の電解液を注入した後、正極および負極からそれぞれ端子を引き出した状態で密閉して図1に示す非水二次電池を作製した。

【0031】ここで、図1に示す非水二次電池について説明すると、正極1はアルミニウム箔からなる正極集電体1aの一方の面に硫化ニッケル(NiS)を活性物質とする正極合剤層1bを形成してなり、負極2はニッケル網からなる負極集電体2aの一方の面に金属リチウム箔2bを圧着してなり、これらの正極1と負極2は微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ3を介して積層され、ナイロンフィルム-アルミニウム箔-変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる一対の包装体4、4内に収容され、また、その包装体4、4内には前記の電解液が注入され、正極1からは正極端子5を引き出し、負極2からは負極端子6を引き出した状態で密閉して非水二次電池が構成されている。

【0032】これをさらに詳しく説明すると、前記正極1と負極2との積層にあたっては、正極1の正極合剤層1bと負極2の金属リチウム箔2bとがセパレータ3を介して対向するようにして積層され、ナイロンフィルム-アルミニウム箔-変性ポリオレフィン樹脂フィルムの三層ラミネートフィルムからなる2枚の包装体4、4は、それらの変性ポリオレフィン樹脂フィルムが互いに

向き合うように配置され、その接合部が熱融着されて電池内部が密閉状態になるようにしている。そして、正極端子5の一方の端部は正極集電体1aに接続され、他方の端部は包装体4、4の接合部の一部を通して電池外部に引き出され、負極端子6の一方の端部は負極集電体2aに接続され、他方の端部は包装体4、4の接合部の一部を通して電池外部に引き出されている。なお、この図1は実施例1の非水二次電池を模式的に示したものであり、各部材の厚みの比率などは必ずしも正確ではない。

【0033】上記実施例1の電池を正極活性物質1g当たり60、120、240、600mAに相当する電流値で充放電を行い(放電の終止電圧は1.0V)、これを5サイクル繰り返し、その放電容量を測定し、正極活性物質の単位重量当たりの放電容量を調べた。その結果を表1に示す。ただし、表1では1サイクル目の放電容量を初期容量とし、また、5サイクル目の放電容量を5サイクル目の容量として示している。

【0034】

【表1】

充放電電流 (mA/g)	初期容量 (mAh/g)	5サイクル目の容量 (mAh/g)
60	603	597
120	586	591
240	594	586
600	584	568

【0035】表1に示すように、実施例1の電池は、正極活性物質1g当たりの電流値が60mA、120mA、240mA、600mAのいずれにおいても、初期容量が高く、高容量であり、また、5サイクル目の容量も高く、600mA/gという大電流で充放電を繰り返しても容量の劣化は少なかった。

【0036】比較例1

硫化ニッケル(NiS)に代えて硫化銅(CuS)を活性物質として用いた以外は、実施例1と同様に正極を作製

し、その正極を用いた以外は、実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0037】この比較例1の電池を実施例1と同様の条件下で充放電して、1サイクル目と5サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表2に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

【0038】

【表2】

充放電電流 (mA/g)	初期容量 (mAh/g)	5サイクル目の容量 (mAh/g)
60	564	212
120	571	153
240	546	164
600	531	136

【0039】表2に示すように、この比較例1の電池は、初期容量は530mAh/g以上で高容量であるものの、表1にその測定結果を示す実施例1の電池に比べ

て、5サイクル目の容量が小さく、二次電池としての適性を欠いていた。

【0040】実施例2～6

正極合剤層の厚みを5 μ m、50 μ m、100 μ m、200 μ mに変更した以外は実施例1と同様に正極を作製し、それらの正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0041】この実施例2～6の電池を正極活物質1g当たり120mAに相当する電流値で充放電を行い（放

電の終止電圧は1.0V）、この充放電を5サイクル繰り返し、その1サイクル目の放電容量と5サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表3に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

【0042】

【表3】

	正極合剤層の厚み (μ m)	初期容量 (mAh/g)	5サイクル目の容量 (mAh/g)
実施例2	5	613	608
実施例3	20	586	591
実施例4	50	591	583
実施例5	100	526	532
実施例6	200	496	492

【0043】表3に示すように、実施例2～6の電池は、いずれも、高い初期容量を有し、かつ5サイクル目の容量も高く、正極合剤層が200 μ mまで厚くなっても正極活物質の利用率に大きな低下が認められず、高容量が得られることを示していた。

【0044】実施例7

硫化ニッケル15gとグラファイト2.7gとアセチレンブラック0.3gとカルボキシメチルセルロース0.8gを混合容器に入れ、乾式で10分間混合してから、15mlの純水を添加して30分間湿練した。ついで固形分60%のポリテトラフルオロエチレン分散液2.0gを加えてさらに1時間湿練して正極合剤含有ペーストを調製した。この正極合剤含有ペーストを用いた以外は実施例1と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0045】この実施例7の電池を正極活物質1g当たり120mAに相当する電流値で充放電を行ない（放電の終止電圧は1.0V）、5サイクル目の放電容量を測定し、それより正極活物質単位重量当たりの放電容量を求めたところ、583mAh/gと高容量であった。

【0046】実施例8～12

この実施例8～12では、一般式NiS_yで示されるニッケル硫化物のy値の異なるものを合成し、それらの正極活物質としての特性を評価する。

【0047】一般式NiSで示されるニッケル硫化物の合成：硫化ナトリウムの九水和物(Na₂S・9H₂O)60gを重量比1:1で混合したエタノールと純水との混合溶剤100gに溶解させ、これに10gの元素イオウを添加して室温下で2時間反応させた。溶剤を

真空中により除去した後、残留物をDMF(N,N'-ジメチルホルムアミド)250mlに溶解させ、硝酸ニッケルの水和物[Ni(NO₃)₂・6H₂O]73gを加え、室温下で1時間反応させた。これに純水100gを加えて沈殿させてから、遠心分離して、ニッケル硫化物の沈殿物を得た。

【0048】その後、水、アセトン、メタノールで順に洗浄して40℃で一晩真空乾燥し、茶色の固体化合物36gを得た。

【0049】得られた化合物について元素分析を行い、その組成を求めたところNiS_{2.1}であった。同様に元素イオウとニッケル硝酸塩のモル比を変えながら、yが1.0、2.6、3.0、5.0のニッケル硫化物を合成した。

【0050】上記ニッケル硫化物を用い、実施例1の正極合剤の配合において、ニッケル硫化物を75%、ポリフッ化ビニリデンを10%に、グラファイトとアセチレンブラックを15%にし、ニッケル硫化物の種類を表5に示すように変えた以外は実施例1と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0051】この実施例8～12の電池を正極活物質1g当たり120mAに相当する電流値で充放電を行い（放電の終止電圧は1.0V）、1サイクル目の放電容量と5サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表4に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

【0052】

【表4】

	NiS _y のy値	初期容量 (mAh/g)	5サイクル目の容量 (mAh/g)
実施例8	1.0	586	591
実施例9	2.1	602	559
実施例10	2.6	583	551
実施例11	3.0	591	509
実施例12	5.0	558	390

【0053】表4に示す結果から明かなように、実施例8～12の電池は、いずれも高容量で、かつ充放電が可能であった。また、一般式NiS_yのy値が1～3の範囲内にある実施例8～11は特に良好な特性を有していた。

【0054】実施例13～18

実施例1の正極合剤の配合において、ポリフッ化ビニリデンを10%に、グラファイトとアセチレンブラックの重量比を9：1にして、このグラファイトとアセチレンブラックで構成される導電体と正極活物質の硫化ニッケル(NiS)の正極合剤中の含有量を導電体の含有量が

表5に示す値になるように変え、それ以外は実施例1と同様に正極を作製し、その正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0055】この実施例13～18を電池をそれぞれ正極活物質1g当たり120mAに相当する電流値で充放電を行い(放電の終止電圧は1.0V)、その1サイクル目と5サイクル目の正極活物質単位重量当たりの放電容量を調べて、その結果を表5に実施例1の場合と同様の表示方法で示す。

【0056】

【表5】

	正極合剤中の導電体の含有量(重量%)	初期容量 (mAh/g)	5サイクル目の容量 (mAh/g)
実施例13	5	548	577
実施例14	10	587	580
実施例15	15	586	591
実施例16	20	575	563
実施例17	30	596	600
実施例18	40	582	593

【0057】ちなみに、導電体をまったく配合しなかった場合の初期容量は308mAh/gで、5サイクル目の容量は272mAh/gであり、これに比べると、導電体を配合した実施例13～18の電池は、初期容量、5サイクル目の容量とも高かった。また、正極合剤中の導電体の含有量を40%まで高めても正極活物質1g当たりの容量の大きな低下は認められないものの、正極合剤中の導電体の含有量が多くなると、そのぶん正極活物質の含有量が低下して電池としての容量が低下するため、導電体は正極合剤中に5～15%前後添加するのがより好ましいと考えられる。

【0058】上記の実施例では、5サイクル目の放電容量を調べるなど、一般式NiS_yで示されるニッケル硫化物を二次電池の正極活物質として評価して充放電が可能であることを示したが、上記一般式で示されるニッケル硫化物は、一次電池の正極活物質としても用いることが可能であり、その場合には高容量の電池が得られる。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量で、かつ充放電が可能な電池を提供することができた。

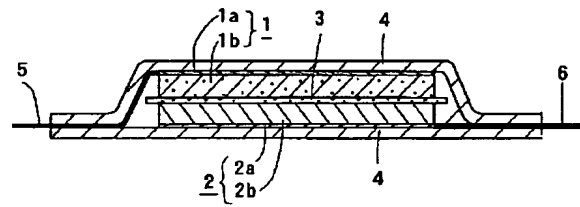
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 1a 正極集電体
- 1b 正極合剤層
- 2 負極
- 2a 負極集電体
- 2b 金属リチウム箔
- 3 セパレータ
- 4 包装体
- 5 正極端子
- 6 負極端子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長井 龍
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM03
AM05 AM07 HJ01 HJ02 HJ04
5H050 AA07 AA08 BA15 CA11 CB12
HA01 HA02 HA04